

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 847 965 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
17.06.1998 Bulletin 1998/25

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C03C 17/36

(21) Numéro de dépôt: 97403006.6

(22) Date de dépôt: 11.12.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:  
• Boire, Philippe  
75015 Paris (FR)  
• Didier, Fabrice  
92360 Meudon la Forêt (FR)  
• Grimal, Jean-Michel  
78300 Poissy (FR)

(30) Priorité: 12.12.1996 FR 9615265

(71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE  
92400 Courbevoie (FR)

(74) Mandataire: Renous Chan, Véronique et al  
Saint-Gobain Recherche,  
39, Quai Lucien Lefranc  
F-93300 Aubervilliers (FR)

(54) **Vitrage comprenant un substrat muni d'un empilement de couches minces pour la protection solaire et/ou l'isolation thermique**

(57) L'invention a pour objet un vitrage comprenant au moins un substrat transparent (1) muni d'un empilement comportant une alternance de « n » couches « fonctionnelles » (3, 6) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, et de « (n + 1) » revêtements, avec  $n \geq 1$ . Pour préserver la qualité de l'empilement au cas où le substrat (1) est soumis à un traitement thermique :

- ☐ d'une part, le revêtement disposé au-dessus d'au moins une des couches fonctionnelles (3, 6), comporte au moins une couche « barrière » en un matériau faisant « barrière » au moins à l'oxygène et

à l'eau,

- ☐ d'autre part, au moins une couche « absorbante » ou « stabilisante » en un matériau apte à « absorber » ou « stabiliser » le matériau constitutif de ladite couche fonctionnelle fait partie :

➔ soit du revêtement disposé au-dessus de ladite couche fonctionnelle (3, 6) et sous la couche « barrière »,

➔ soit du revêtement disposé au-dessous de ladite couche fonctionnelle (3, 6).

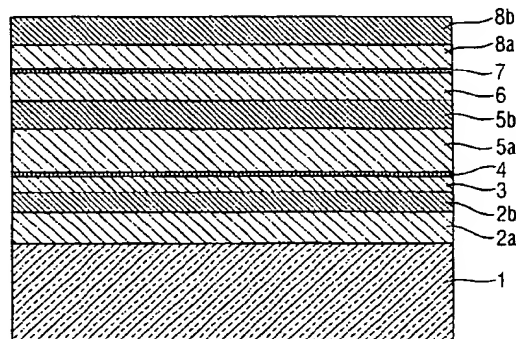


Fig. 1

EP 0 847 965 A1

## Description

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en matériau rigide minéral comme le verre, lesdits substrats étant revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche à comportement de type métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages sont destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les habitacles.

Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'au moins une couche métallique, comme une couche d'argent qui se trouve disposée entre deux revêtements en matériau diélectrique du type oxyde métallique. Cet empilement est généralement obtenu par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. Peuvent aussi être prévues deux couches métalliques très fines de part et d'autre de la couche d'argent, la couche sous-jacente en tant que couche d'accrochage, de nucléation, et la surcouche en tant que couche de protection ou « sacrificielle » afin d'éviter l'altération de l'argent si la couche d'oxyde qui la surmonte est déposée par pulvérisation cathodique en présence d'oxygène.

Il est ainsi connu des brevets européens EP-0 611 213, EP-0 678 484 et EP-0 638 528 des empilements de ce type à une ou deux couches à base d'argent.

On demande actuellement de plus en plus que ces vitrages bas-émissifs ou de protection solaire présentent aussi des caractéristiques inhérentes aux substrats eux-mêmes, notamment esthétiques (qu'ils puissent être galbés), mécaniques (qu'ils soient plus résistants, ou de sécurité (qu'ils ne blessent pas en cas de bris). Cela nécessite de faire subir aux substrats verriers des traitements thermiques connus en eux-mêmes du type bombage, recuit, trempe. Sont tout particulièrement visés les vitrages de type feuilletés destinés à équiper des véhicules, qui sont maintenant quasiment tous bombés et/ou trempés.

Il faut alors adapter l'empilement de couches pour préserver l'intégrité des couches fonctionnelles du type couches en argent, notamment prévenir leur altération. Une première solution consiste à augmenter significativement l'épaisseur des fines couches métalliques évoquées précédemment et qui entourent les couches fonctionnelles : on s'assure ainsi que tout l'oxygène susceptible de diffuser à partir de l'atmosphère ambiante et/ou de migrer à partir du substrat en verre à haute température soit « capté par ces couches métalliques en les oxydant, sans atteindre la (les) couche(s) fonctionnelle(s).

Cette solution n'est pas dénuée d'inconvénients : les deux couches métalliques s'oxydant largement à la place des couches d'argent, elles entraînent notamment une forte augmentation de la transmission lumineuse  $T_L$  : on peut ainsi obtenir un vitrage bas-émissif ou de protection solaire, bombé ou trempé, de valeur de  $T_L$  supérieure à 75 et jusqu'à 80% alors que cette valeur était bien inférieure avant le traitement thermique. On pourra se reporter notamment à la demande de brevet EP-A-0 506 507 pour la description d'un tel empilement « trempable » avec une couche d'argent disposée entre une couche d'étain et une couche de nickel-chrome. Mais il est clair que le substrat revêtu avant traitement thermique n'était considéré que comme un produit « semi-fini », les caractéristiques optiques le rendant fréquemment inutilisable tel quel. Il était donc nécessaire de développer et fabriquer, en parallèle, deux types d'empilement de couches, l'un pour les vitrages non bombés/non trempés, l'autre pour les vitrages destinés à être trempés ou bombés, ce qui peut être compliqué en termes de gestion de stocks et de production notamment.

Une amélioration proposée dans le brevet EP-0 718 250 a permis de s'affranchir de cette contrainte : l'enseignement de ce document consistant à concevoir un empilement de couches minces tel que ses propriétés optiques, ainsi que thermiques, restaient pratiquement inchangées, que le substrat une fois revêtu de l'empilement subisse ou non un traitement thermique. On parvient à un tel résultat en combinant deux caractéristiques :

- ☐ d'une part, on prévoit au-dessus de la (des) couche(s) fonctionnelle(s) une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène à haute température, matériau qui lui-même ne subit pas à haute température une modification chimique ou structurelle qui entraînerait une modification de ses propriétés optiques. Il peut ainsi s'agir de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ ,
- ☐ d'autre part, la (les) couche(s) fonctionnelle(s) est (sont) directement au contact du revêtement diélectrique sous-jacent, notamment en oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ .

Si cette solution permet effectivement de conserver au substrat après traitement thermique un niveau de  $T_L$  et un aspect en réflexion extérieure assez constants, elle est encore susceptible d'amélioration, en ce sens qu'il a été observé qu'avec ce type d'empilement il pouvait apparaître après traitement thermique des défauts optiques parfois visibles à l'œil nu, se présentant le plus souvent sous la forme d'un mouchetis de points clairs de type « pinholes » ou d'un aspect un peu flou, ce qui est évidemment préjudiciable en termes d'esthétisme et de rendement de production, car cela peut

entraîner un taux de rebut anormalement élevé, tout particulièrement dans le cas où ces vitrages sont des vitrages bombés/trempés, de type feuilletés ou non, destinés à équiper des véhicules du type automobile, où des normes très strictes imposent une qualité optique très élevée.

Le but de l'invention est alors de parvenir à remédier à cet inconvénient, notamment en mettant au point un nouveau type d'empilement à couche(s) fonctionnelle(s) du type de ceux décrits précédemment, empilement qui puisse subir des traitements thermiques à haute température du type bombage/trempe ou recuit en préservant sa qualité optique.

L'invention a pour objet un vitrage comprenant au moins un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de (n) couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de (n + 1) « revêtements », avec  $n \geq 1$ . Lesdits « revêtements » sont composés d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique. Ces couches fonctionnelles et ces revêtements sont agencés afin que la (chaque) couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements.

En vue de préserver la qualité optique de l'empilement au cas où le substrat une fois muni de l'empilement est soumis à un traitement thermique du type trempe, bombage, recuit :

- ☐ d'une part, le revêtement disposé au-dessus de la couche fonctionnelle, ou de l'une des couches fonctionnelles, et dans ce dernier cas, de préférence, la  $n^{\text{ième}}$ , comporte au moins une couche « barrière » en un matériau apte à faire barrière au moins à l'oxygène, à l'eau,
- ☐ d'autre part, au moins une couche « absorbante » ou « stabilisante » en un matériau apte à « absorber » ou « stabiliser » le matériau constitutif de ladite couche fonctionnelle fait partie :

- ⇒ soit du revêtement disposé au-dessus de ladite couche fonctionnelle et sous la couche « barrière »,
- ⇒ soit du revêtement disposé sous ladite couche fonctionnelle.

De préférence, la couche-barrière est en un matériau apte à également faire barrière au matériau constitutif de la couche fonctionnelle.

Les inventeurs ont en effet mis en évidence que l'apparition de défauts optiques après traitement thermique de ce type d'empilements de couches minces provenait essentiellement de la migration d'une partie, même très faible, du matériau constitutif de la couche fonctionnelle vers les couches qui lui sont adjacentes. On comprend par « matériau constitutif », quand la couche est métallique, aussi bien l'élément métal en question que le métal éventuellement totalement ou partiellement ionisé. Ainsi, quand la couche fonctionnelle est en argent, on a observé une migration d'argent aussi bien sous forme Ag que  $\text{Ag}^+$  vers les couches supérieures, c'est-à-dire disposées au-dessus d'elle, migration se traduisant par la formation « d'amas d'argent en surface de l'empilement créant un mouchetis inesthétique.

Deux raisons à cette migration sont avancées, d'une part mécanique d'autre part chimique.

Sur le plan mécanique, lorsque l'empilement est chauffé à haute température, notamment dans l'intervalle de températures allant de 550 à 650°C nécessaire aux opérations usuelles de bombage et/ou de trempe de vitrages, tous les matériaux dont sont constituées les couches minces « réagissent différemment » à cette sollicitation thermique. La couche fonctionnelle en métal du type argent va se dilater fortement, et, de manière générale, davantage que les autres couches de l'empilement, notamment celles à base de diélectrique qui lui sont contiguës. La couche fonctionnelle va donc se trouver en fort état de compression à haute température, l'argent sous forme métallique et/ou ionique a alors tendance à se fragiliser, avec une diminution de l'adhésion de la couche avec les couches contiguës, jusqu'à avoir tendance à migrer vers les autres couches pour soulager la contrainte thermo-mécanique à laquelle elle est soumise.

Si, sur le plan chimique cette fois, les couches adjacentes, et tout particulièrement les couches disposées au-dessus d'elle, ne sont pas aptes à bloquer totalement cette migration, on a alors l'apparition des défauts optiques signalés précédemment. Et cela peut être le cas quand on a en tant que revêtements diélectriques disposés au-dessus de la couche fonctionnelle, des matériaux connus du type oxyde métallique, ou même des matériaux choisis pour faire barrière à l'oxygène afin d'éviter la migration d'oxygène de l'extérieur vers la couche fonctionnelle, comme c'est le cas du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . L'invention a alors consisté à prévoir une double protection pour la couche fonctionnelle du type argent.

Il était important de continuer à prévoir au-dessus de la couche fonctionnelle au moins une couche en un matériau apte à empêcher la migration d'oxygène et d'eau de l'atmosphère ambiante vers la couche fonctionnelle, cette diffusion provenant de l'atmosphère s'étant révélée de plus grande ampleur et nettement plus préjudiciable à l'intégrité de la couche fonctionnelle que l'éventuelle migration d'oxygène qui proviendrait cette fois du verre. (Il peut cependant aussi être prévu, pour une sécurité maximale, de disposer également sous la couche fonctionnelle ce type de couche « barrière »). Ainsi, on évite une modification chimique de la couche fonctionnelle, notamment par oxydation/hydratation qui diminuerait ses performances thermiques, et remettrait en question sa qualité optique, ce phénomène de dégradation chimique étant incontrôlable.

Mais l'invention ajoute à cette première protection, selon une première variante, un moyen pour capter, absorber

l'argent qui aurait tendance à migrer hors de la couche, et cela à l'aide d'une couche apte à recevoir une certaine quantité de matériau constitutif de la couche fonctionnelle qui est « excédentaire » sous sollicitation thermo-mécanique. Cette couche dite « absorbante » permettant ainsi de stopper la migration vers les autres couches de l'empilement jusqu'à l'atmosphère extérieure.

5 Sa place dans l'empilement est variable. Si on la dispose au-dessus de la couche fonctionnelle, il est préférable, pour qu'elle puisse remplir son rôle, qu'elle se trouve sous la couche-barrière précédemment évoquée, pour éviter qu'il n'y ait migration à travers la couche-barrière, en créant les défauts optiques précédemment mentionnés, c'est-à-dire la formation « d'amas » de matériau provenant de la couche fonctionnelle, notamment d'argent, qui sont responsables d'un mouchetis inesthétique. Mais on peut aussi prévoir de la disposer sous la couche fonctionnelle.

10 En fait, la couche « absorbante » est à choisir telle qu'elle présente, de préférence, au moins deux propriétés. Il est important d'une part que le matériau dont elle est constituée ait une bonne affinité chimique avec le matériau de la couche fonctionnelle, et d'autre part que le matériau de la couche absorbante puisse capter le matériau « excédentaire » de la couche fonctionnelle, le mode d'incorporation de ce matériau « excédentaire » pouvant s'effectuer de différentes manières, notamment par incorporation de type interstitiel ou de type lacunaire.

15 Selon une seconde variante, on préfère utiliser non pas une couche « absorbante », mais plutôt une couche « stabilisante ». Au sens de l'invention, « stabilisante » signifie que l'on sélectionne la nature de la couche en question de façon à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. Cette stabilisation conduit à renforcer l'adhérence de la couche fonctionnelle aux couches qui l'entourent, et de fait elle va s'opposer à la migration de son matériau constitutif généralement dans une direction l'éloignant du substrat porteur.

20 Il s'est avéré qu'un matériau particulièrement avantageux pour constituer cette couche « stabilisante » est l'oxyde de zinc, de préférence disposée au-dessus de la couche fonctionnelle pour s'opposer de manière optimale à la diffusion du côté de l'empilement opposé au substrat verrier, soit directement soit par l'intermédiaire d'une fine couche métallique du type sacrificielle (épaisseur généralement de l'ordre de 0,5 à 2 nm). (Elle peut également se trouver sous la couche fonctionnelle, de préférence directement à son contact). Cette couche « stabilisante » à base de ZnO est avantageusement d'une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment entre 5 et 25 nm.

25 L'invention ne s'applique pas seulement à des empilements ne comportant qu'une seule couche « fonctionnelle », disposée entre deux revêtements. Elle s'applique aussi à des empilements comportant une pluralité de couches fonctionnelles, notamment deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements, du type de celui décrit par exemple dans le brevet EP-O 638 528, ou de trois couches fonctionnelles alternées avec quatre revêtements, du type de celui décrit par exemple dans le brevet EP-O 645 352.

30 Dans le cas où l'empilement utilise ainsi plusieurs couches fonctionnelles, il s'est avéré qu'il était souvent avantageux que la dernière couche fonctionnelle, celle la plus éloignée du substrat porteur de l'empilement, soit munie à la fois d'une couche barrière et d'une couche absorbante ou stabilisante, car il est apparu que c'était celle-ci qui était la plus « exposée » de par sa position dans l'empilement, en ce sens qu'elle était la plus susceptible d'être oxydée par l'atmosphère ambiante et celle à partir de laquelle pouvait migrer le plus facilement une partie de son matériau constitutif jusqu'à la surface extérieure de la dernière couche de l'empilement.

35 On peut bien sûr prévoir que l'ensemble des couches fonctionnelles soit ainsi muni d'une couche barrière et d'une couche absorbante ou stabilisante selon l'invention.

40 La couche fonctionnelle est le plus communément de nature métallique, notamment en argent ou en alliage métallique comportant de l'argent.

La couche-barrière selon l'invention est choisie de préférence parmi des matériaux diélectriques dont l'indice de réfraction est avantageusement similaire à ceux utilisés habituellement dans ce type d'empilement, c'est-à-dire compris notamment entre 1,7 et 2,5. Elle peut ainsi remplacer « optiquement » les couches de diélectrique du type oxyde métallique et cumuler une fonction optique interférentielle et une fonction de barrière.

45 La couche-barrière est notamment à base de composés de silicium du type oxyde  $\text{SiO}_2$ , oxycarbure de silicium  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou oxynitrure de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Elle peut être aussi à base de nitrures du type nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$  ou mélange d'au moins deux de ces composés.

On peut aussi la choisir du type carbure tels que  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{LiC}$ ,  $\text{TaC}$ , mais alors on préfère la cantonner à des épaisseurs pas trop élevées, du fait de leur caractère absorbant qui peut pénaliser l'empilement en termes de niveau de transmission lumineuse  $T_L$  si l'on souhaite l'obtention d'un vitrage à haute  $T_L$ .

50 De manière générale, on sélectionne sinon de préférence l'épaisseur géométrique de la couche-barrière de manière à ce qu'elle ait une épaisseur d'au moins 10 nm, notamment d'au moins 15 nm, notamment comprise entre 15 et 60 nm ou encore entre 20 et 50 nm.

55 Venons-en maintenant à la disposition dans l'empilement et à la nature de la couche absorbante selon la première variante de l'invention. On a vu qu'elle devait permettre d'atténuer l'état de compression de la couche fonctionnelle à haute température en permettant l'incorporation d'une partie de son matériau, sous forme métallique ou ionique notamment. Soit elle peut être disposée directement au contact de la couche fonctionnelle, au-dessous ou au-dessus. Soit elle en est séparée par au moins une couche « intermédiaire » qui se trouve être « perméable » à la migration du

matériau sous forme métallique ou ionique à haute température, sans que cela n'entraîne de modification chimique ou structurale de ladite couche ayant une incidence préjudiciable sur l'aspect optique de l'empilement dans son ensemble. Cette couche ou ces couches intermédiaires susceptible(s) de se trouver entre couche fonctionnelle et couche absorbante sont notamment les couches métalliques fines qui servent de couches de nucléation ou de couches sacrificielles vis-à-vis de la couche fonctionnelle.

Selon un premier mode de réalisation, le matériau de la couche absorbante est choisi en un matériau poreux, notamment d'une porosité d'au moins 2%, et de préférence, comprise entre 5 et 25%. On définit ici la porosité par la relation  $p\% = 1 - (d_1/d_0)$ , avec  $d_0$  la densité théorique du matériau en question en pourcentage et  $d_1$  sa densité réelle. Cette porosité se traduit souvent, quand le matériau est un diélectrique, par une baisse de son indice de réfraction par rapport à son indice théorique, approximativement dans les mêmes proportions que sa densité. Pour offrir une capacité d'absorption suffisante, on prévoit généralement que cette couche poreuse ait une épaisseur géométrique d'au moins 2 nm, notamment comprise entre 2 et 30 nm : on peut moduler conjointement porosité et épaisseur pour obtenir l'effet voulu d'absorption complète du matériau de la couche fonctionnelle qui est « excédentaire ».

Cette couche poreuse, selon un premier cas peut être essentiellement métallique, notamment en un matériau choisi parmi l'un au moins des métaux suivants : Ni, Cr, Nb, Sn, Ti, un alliage du type NiCr ou acier. Dans ce cas, il est préférable de cantonner son épaisseur à une gamme allant de 2 à 5 nm, car sa nature optiquement absorbante, si on choisit une couche plus épaisse, diminuerait trop significativement le niveau de transmission lumineuse quand on veut un vitrage hautement transparent.

Selon un second cas, la couche poreuse est choisie en un matériau diélectrique, notamment en un matériau choisi parmi l'un au moins des oxydes suivants : oxyde de zinc  $ZnO$ , oxyde de titane  $TiO_2$ , oxyde de silicium  $SiO_2$ , oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ . La couche dans ce cas peut être nettement plus épaisse et remplir également son rôle interférentiel dans l'empilement.

On peut moduler la porosité de ces différents matériaux en ajustant les conditions de dépôt. Ainsi, lorsque ces couches sont déposées par pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique, le choix de la pression régnant dans la chambre de dépôt permet de régler la porosité de la couche : plus la pression du gaz inerte du type argon est importante, plus la porosité tend à augmenter.

Selon un second mode de réalisation, le matériau de la couche absorbante est constitué d'un matériau apte à insérer réversiblement ou irréversiblement les ions du métal de la couche fonctionnelle, et éventuellement le métal non ionisé, et éventuellement en ionisant le matériau au moment de l'insérer. Il s'agit notamment d'un matériau à base de l'un au moins des composants suivants : oxyde de tungstène  $WO_3$ , oxyde de nickel  $NiO_x$ , oxyde de niobium  $NbO_x$ , oxyde d'iridium  $IrO_x$ , oxyde d'étain  $SnO_x$ , oxyde de vanadium  $VO_x$ , ces oxydes pouvant être soit stoechiométriques soit sous-stoechiométriques en oxygène, et soit hydratés soit non hydratés. En fait ces matériaux, notamment l'oxyde de tungstène, sont bien connus pour leurs propriétés d'insertion réversible de cations du type  $Ag^+$ , dans des vitrages ou dispositifs électrochromes.

L'épaisseur de ce type de couche d'insertion est variable, notamment en fonction de sa capacité d'insertion intrinsèque à chacun des matériaux cités. On préfère prévoir une couche d'au moins 1 nm, notamment comprise entre 1 et 50 nm, de préférence entre 2 et 30 nm.

Selon un troisième mode de réalisation, la couche absorbante est essentiellement constituée d'un métal (ou d'un alliage métallique) apte à former une solution solide définie ou non définie avec le métal de la couche fonctionnelle lorsqu'elle est métallique. On peut notamment citer l'un au moins des métaux ou métalloïdes suivants : Cu, Pd, Zn, Au, Cd, Al, Si. On entend par « solution solide » ici une association qui n'est pas nécessairement à proprement parler un alliage, mais où le métal de la couche absorbante peut « dissoudre » une certaine quantité du métal de la couche fonctionnelle dans sa matrice en formant un composé qui peut être de stoechiométrie non définie, c'est-à-dire un métal qui peut incorporer une teneur variable en métal de la couche fonctionnelle, teneur « démarrante » à 0% et pouvant augmenter progressivement.

Il peut aussi être prévu que les matériaux des deuxième et troisième modes de réalisation présentent une porosité telle que celle définie dans le premier mode.

Avantageusement, on peut prévoir qu'au moins une des couches fonctionnelles est surmontée d'une fine couche métallique « sacrificielle » au moins partiellement oxydée, notamment d'une épaisseur de 0,5 à 4 nm celle-ci permet de préserver la couche fonctionnelle de l'oxydation, lors du dépôt de l'empilement quand la couche suivante est à base d'oxyde déposé par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène. La couche « sacrificielle » s'oxydant ainsi à la place du métal de la couche fonctionnelle.

Il peut alors être prévu que la couche absorbante de type métallique, notamment poreuse et/ou susceptible de former une solution solide, soit disposée directement au-dessus de la couche fonctionnelle et joue alors également le rôle de couche « sacrificielle ». Dans ce cas, son épaisseur doit être suffisante pour que, après son oxydation lors du dépôt de la couche supérieure, il reste une épaisseur suffisante de métal non oxydé apte à jouer son rôle d'absorbeur.

Avantageusement, l'empilement comprend deux couches fonctionnelles à chacune desquelles sont associées une couche-barrière et une couche absorbante ou stabilisante.

Dans l'empilement, la couche-barrière ou du moins une des couches-barrière peut constituer l'essentiel du revêtement au sens de l'invention. Elle peut aussi être combinée à d'autres couches en matériau diélectrique, et notamment être surmontée d'au moins une autre couche à base d'oxyde(s) métallique(s) tels que l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , d'étain  $\text{SnO}_2$ , de titane  $\text{TiO}_2$ , de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , l'oxyde de tantale  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de tungstène  $\text{WO}_3$ , ou tout mélange d'au moins deux de ces oxydes. Il y a notamment deux façons de procéder pour déposer cette couche d'oxyde : soit de manière habituelle, directement sous la forme d'oxyde, soit, notamment lorsqu'elle constitue la dernière couche de l'empilement, sous forme métallique, son oxydation étant alors réalisée postérieurement à son dépôt, lors du traitement thermique à l'air du substrat tout particulièrement. Son épaisseur est de préférence choisie entre 0,5 et 20 nm, notamment entre 1 et 5 nm, mais elle reste bien sur optionnelle. Les raisons peuvent être multiples, notamment elles peuvent prendre en compte la vitesse de dépôt de ces couches, le prix des matières premières (des cibles si l'on utilise une technique de dépôt par pulvérisation), les indices de réfraction. Le choix judicieux de la ou des couche(s) surmontant la couche barrière peut aussi tenir compte de l'optimisation de l'adhésion de l'empilement à la feuille de polymère thermoplastique du type polyvinylbutyral PVB quand le substrat revêtu de l'empilement est monté en vitrage feuilleté. (On peut ainsi signaler dans ce sens l'enseignement du brevet EP-0 433 136). Ce choix peut aussi prendre en compte les problèmes de corrosion chimiques et/ou mécaniques que l'empilement peut avoir à surmonter, par exemple en fonction de l'atmosphère avec laquelle il va être mis en contact, soit lors du procédé d'élaboration du vitrage (atmosphère lors du traitement thermique par exemple), soit pendant son stockage ou une fois installé.

Par ailleurs, on peut aussi prévoir que la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles soit disposée sur un revêtement dont la dernière couche facilite le mouillage de la couche fonctionnelle. Il s'agit plus particulièrement d'une couche de mouillage à base d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou de tantale  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou d'une séquence de deux couches de ce type. On pourra pour plus de détails se reporter aux brevets EP-0 611 213 et EP-0 678 434. Il n'est pas exclu que ces couches de mouillage, en les choisissant poreuses, puissent aussi jouer le rôle de couches absorbantes, ou stabilisantes, en sélectionnant leur épaisseur et leur configuration, celui de couches stabilisantes.

Selon un mode de réalisation de l'invention, une au moins des couches fonctionnelles est surmontée d'un revêtement comprenant la séquence couche absorbante ou stabilisante/couche-barrière du type  $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{WO}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pouvant être remplacé par de l'AIN par exemple, ou par un mélange d'AIN et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Le vitrage selon l'invention peut aussi être tel que, notamment dans le cas d'un empilement à deux couches fonctionnelles à base d'argent, au moins une de ces couches, notamment la dernière, soit au-dessus d'un revêtement comprenant la séquence  $\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ .

Ce vitrage peut aussi être tel que une au moins des couches fonctionnelles, notamment la première, soit au-dessus d'un revêtement comprenant la séquence  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ .

Selon un second mode de réalisation, on a cette fois une séquence du type couche absorbante ou stabilisante / couche fonctionnelle / couche-barrière (avec éventuellement des couches « intermédiaires » de part et d'autre de la couche fonctionnelle), avec notamment une couche en  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{WO}_3$  ou  $\text{ZnO}$  sous la couche fonctionnelle et une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et/ou d'AIN au-dessus de la couche fonctionnelle.

Le vitrage selon l'invention comporte au moins le substrat porteur de l'empilement, éventuellement associé à au moins un autre substrat. Ils peuvent tous être clairs, ou colorés, notamment au moins un des substrats peut être en verre coloré dans la masse. Le choix du type de coloration va dépendre du niveau de transmission lumineuse et/ou de l'aspect colorimétrique recherchés pour le vitrage une fois sa fabrication achevée. Ainsi pour des vitrages destinés à équiper des véhicules, des normes imposent que le pare-brise ait une transmission lumineuse  $T_L$  d'environ 75%, un tel niveau de transmission n'étant pas exigé pour les vitrages latéraux ou le toit-auto, par exemple. Les verres teintés que l'on peut retenir sont par exemple ceux qui, pour une épaisseur de 4 mm, présentent une  $T_L$  de 65 % à 95 %, une transmission énergétique  $T_E$  de 40 % à 80 %, une longueur d'onde dominante en transmission de 470 nm à 525 nm associée à une pureté de transmission de 0,4 % à 6 % selon l'illuminant  $D_{65}$ , ce que l'on peut « traduire » dans le système de colorimétrie ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) par des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  en transmission respectivement comprises entre -9 et 0 et entre -8 et +2.

Il peut s'agir des verres commercialisés sous le nom de PARSOL par SAINT-GOBAIN VITRAGE, notamment ceux de teinte vert de gris. Il peut aussi s'agir des verres de la gamme dit « TSA » également commercialisée par SAINT-GOBAIN VITRAGE, et des verres dont la composition et les propriétés sont notamment décrits dans les brevets EP-0 616 883, EP-0 644 164, EP-0 722 427 et WO-96/00394.

Le vitrage selon l'invention peut présenter une structure feuilletée, associant notamment au moins deux substrats rigides du type verre par au moins une feuille de polymère thermoplastique, afin de présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s)/verre. Le polymère peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC.

Le vitrage peut aussi présenter une structure de vitrage feuilleté dit asymétrique, associant à un substrat rigide de type verre au moins une feuille de polymère de type polyuréthane à propriétés d'absorbeur d'énergie, éventuellement associée à une autre couche de polymères à propriétés « auto-cicatrisantes ». Pour plus de détails sur ce type de

vitrage, on pourra se reporter notamment aux brevets EP-0 132 198, EP-0 131 523, EP-0 389 354. Le vitrage peut alors présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère.

Les vitrages selon l'invention sont aptes à subir un traitement thermique sans dommage pour l'empilement de couches minces. Ils sont donc éventuellement bombés et/ou trempés. Dans le cas où ils sont bombés, notamment en vue de constituer des vitrages pour véhicules, l'empilement de couches minces se trouve de préférence sur une face au moins partiellement non plane. Dans une structure feuilletée, il est de préférence en contact avec la feuille de polymère.

Le vitrage peut être aussi bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul substrat, celui muni de l'empilement. On parle alors de vitrage « monolithique ». Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-vitrage, au moins le substrat porteur de l'empilement étant bombé et/ou trempé. Il est préférable dans une configuration de vitrage multiple que l'empilement soit disposé de manière à être tourné du côté de la lame de gaz intercalaire.

Les vitrages de l'invention, de manière générale, sont préférablement conçus de manière à présenter une valeur de transmission lumineuse de 50 à 85%, notamment de 60 à 80%, avec des valeurs de réflexion  $R_L$  inférieures à 20%, notamment inférieures à 13% et des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  négatives en réflexion extérieure : on peut ainsi notamment « balayer » toute la gamme de  $T_L$  rencontrée dans les vitrages pour véhicules, avec en coloration extérieure une teinte plutôt vers les bleus-verts qui est jugée assez esthétique actuellement.

L'invention concerne également le procédé de fabrication des vitrages, qui peut consister à déposer l'empilement de couches minces sur son substrat en verre par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique (sans exclure que la première ou les premières couches puissent être déposée(s) par une autre technique, par exemple par une technique de décomposition thermique de type pyrolyse), puis à effectuer sur le substrat revêtu un traitement thermique du type bombage/trempe ou recuit sans dégradation de sa qualité optique.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide de la figure 1.

La figure 1 représente un empilement selon l'invention, et ne respecte pas les proportions entre les épaisseurs des différents matériaux afin que sa lecture en soit facilitée.

Dans tous les exemples qui suivent, l'empilement est déposé sur le substrat 1, qui est un substrat en verre silico-sodo-calcique clair de 2 mm d'épaisseur. L'empilement se décompose en deux couches fonctionnelles d'argent 3, 6 d'épaisseurs identiques, ou différentes avec la première couche 3 d'épaisseur inférieure à celle de la seconde couche 6 conformément à l'enseignement du brevet EP-0 638 528. Sur chacune des couches fonctionnelles 3, 6 est disposée une fine couche « sacrificielle » métallique au moins partiellement oxydée 4, 7.

Sous chacune des couches fonctionnelles 3, 6 se trouve une ou une pluralité de couches superposées à base de matériau diélectrique référencées 2a, 2b et 5a, 5b.

Sur la dernière couche fonctionnelle 6 en comptant à partir du substrat, et au-dessus de la couche sacrificielle 7 se trouve une couche ou une superposition de couches en matériau diélectrique 8a, 8b.

On a donc une structure utilisant un premier revêtement regroupant les couches 2a et 2b, une couche d'argent 3, un second revêtement regroupant les couches 4, 5a et 5b, une seconde couche d'argent 6 et un troisième revêtement regroupant les couches 7, 8a et 8b.

Dans tous les exemples de l'invention

- ☐ les couches sacrificielles 4, 7 sont en Nb
- ☐ les couches 2a sont en  $\text{SnO}_2$
- ☐ les couches 5a sont en  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- ☐ les couches 5b sont en ZnO
- ☐ les couches 8b sont en  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- ☐ les couches 3, 6 sont en argent.

Seule change, dans les différents exemples, la nature de la couche 8a. Au sens de l'invention, les couches 5a et 8b en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jouent le rôle de couches-barrière à l'oxygène, vis-à-vis respectivement des couches d'argent 3 et 6, la couche « absorbante » au sens de l'invention étant la couche 8a, apte donc à absorber une certaine quantité d'argent migrant de la couche d'argent 6 au-dessus (ou au-dessous) de laquelle elle se trouve déposée.

Dans tous ces exemples, les dépôts successifs des couches de l'empilement s'effectuent par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, mais toute autre technique de dépôt peut être envisagée à partir du moment où elle permet un bon contrôle et une bonne maîtrise des épaisseurs des couches à déposer.

L'installation de dépôt comprend au moins une chambre de pulvérisation munie de cathodes équipées de cibles en matériaux appropriés sous lesquels le substrat 1 passe successivement. Ces conditions de dépôt pour chacune des couches sont les suivantes :

- ☐ les couches 3, 6 à base d'argent sont déposées à l'aide d'une cible en argent, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère d'argon,
- ☐ les couches 2a à base de  $\text{SnO}_2$  sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible d'étain, sous une pression de 0,8 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène dont 36% volumique d'oxygène,
- 5 ☐ les couches 4, 7 à base de Nb sont déposées à l'aide d'une cible en niobium, toujours sous la même pression et dans une atmosphère d'argon,
- ☐ les couches 5a, 8b en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée au bore ou à l'aluminium, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère argon/azote dont 20 % volumique d'azote,
- 10 ☐ les couches 2b et 5b en ZnO sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en zinc sous une même pression et dans une atmosphère argon/oxygène dont 40 % volumique d'oxygène.

Les densités de puissance et les vitesses de défilement du substrat 1 sont ajustées de manière connue pour obtenir les épaisseurs de couches voulues.

#### EXEMPLE 1

Dans cet exemple, la couche 8a est en oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  obtenu par pulvérisation réactive d'une cible de W sous pression de 0,8 Pa dans une atmosphère argon/oxygène dont 20 % volumique d'oxygène.

#### EXEMPLE 2

Dans cet exemple, la couche 8a est en oxyde de zinc « poreux » déposé avec une pression de 1,2 Pa nettement supérieure à celle envisagée pour les couches 2b et 5b. Sa porosité est évaluée à 15 %.

#### EXEMPLE 3

Dans cet exemple la couche 8a est en  $\text{SnO}_2$ , déposée comme la couche 2a.

Le tableau 1 ci-dessous précise pour, chacun des trois exemples, la nature et les épaisseurs (en manomètres) des couches de l'empilement en question.



TABLEAU 1

		EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE 3
5	verre (1)	-	-	-
10	SnO <sub>2</sub> (2)	20	20	20
	ZnO (2b)	17	17	17
	Ag (3)	9	9	9
15	Nb (4)	0,7	0,7	0,7
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (5a)	65	65	65
	ZnO (5b)	25	25	25
20	Ag (6)	9	9	9
	Nb (7)	0,7	0,7	0,7
25	couche 8a (8a)	(WO <sub>3</sub> ) : 2	(ZnO) : 2	(SnO <sub>2</sub> ) : 2
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (8b)	37,5	37,5	37,5

30 Chacun de ces substrats revêtu ont ensuite été soumis à un traitement thermique à plus de 620°C puis bombés, et assemblés avec un substrat de même nature mais non revêtu et de même bombage à l'aide d'une feuille thermo-plastique de polyvinylbutyral de 0,80 mm d'épaisseur, par calandrage à chaud de manière connue, afin de présenter une structure feuilletée substrat (1)/couches/PVB/substrat (2), avec la face du substrat 1 sur lequel est disposé l'em-

35 Le tableau 2 ci-dessous indique, pour chacun de ces exemples

- ☐ les valeurs de transmission lumineuse  $T_L$  en % (illuminant D<sub>65</sub>),
- ☐ les valeurs de transmission énergétique  $T_E$  en %,
- ☐ les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$  et  $b^*$ ) en transmission  $a^*(T)$  et  $b^*(T)$ ,
- 40 ☐ la valeur de réflexion lumineuse extérieure  $R_L$  en % (illuminant D<sub>65</sub>),
- ☐ les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$  et  $b^*$ ) en réflexion  $a^*(R)$  et  $b^*(R)$ ,

et cela d'une part pour les substrats (1) revêtus avant bombage et feuilletage (« monolithique »), et d'autre part pour les substrats (1) revêtus une fois bombés et assemblés en vitrage feuilleté (« feuilleté »).

TABLEAU 2

	$T_L$	$T_E$	$a^*(T)$	$b^*(T)$	$R_L$	$a^*(R)$	$b^*(R)$
<b>Exemple 1</b>							
monolithique	80	51	-2,1	1,9	5	-1	-1,5
feuilleté	75	42	-2,9	5,9	11	-1,7	-1,5
<b>Exemple 2</b>							
monolithique	80	51	-2,1	1,9	5,5	-1,1	-1,5
feuilleté	75	41	-3	5,7	10,5	-2	-14,7
<b>Exemple 1</b>							
monolithique	80	51	-2,1	1,9	5,5	-1	-1,5
feuilleté	75	41	-3	5,7	11	-2,2	-14,5

En outre, les substrats revêtus une fois bombés présentent une qualité optique équivalente à celle qu'ils avaient avant le traitement thermique : il n'y a ni apparition visible de mouchetis, ni apparition d'un niveau de flou résiduel.

De ces résultats peuvent être tirées les conclusions suivantes :

- ☐ même d'épaisseurs peu élevées, les couches 5a absorbantes, soit de type « poreux » (ZnO) soit de type à insertion d'Ag<sup>+</sup> (WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) sont suffisamment efficaces pour relâcher les contraintes de la dernière couche d'argent 6 en absorbant l'argent « excédentaire » de celle-ci, et ainsi pour supprimer les problèmes de dégradation optiques aléatoire qui pourraient apparaître dans des empilements similaires, mais dépourvus de ce type de couche,
- ☐ les couches absorbantes « supplémentaires ne pénalisent pas thermiquement ou optiquement l'empilement : les vitrages restent dans les bleus-verts en réflexion ( $a^*(R)$  et  $b^*(R)$  négatifs), qu'il s'agisse d'un vitrage « monolithique » ou « feuilleté », et on peut parvenir à maintenir des valeurs de  $T_L$  d'au moins 75% en feuilleté, ce qui a de l'importance dans le domaine de l'automobile quand ce type de vitrage est utilisé comme pare-brise,
- ☐ le bombage étant un traitement thermique qui peut être considéré comme encore plus « sollicitant » mécaniquement et thermiquement que la trempe, on peut donc aussi a fortiori utiliser ces vitrages comme vitrages trempés non bombés, par exemple de structure en double-vitrage utilisé dans le bâtiment, et obtenir la même qualité optique,
- ☐ à noter également que l'on conserve l'avantage des empilements décrits dans le brevet EP-0 718 250, en ce sens que l'opération thermique du vitrage, non seulement préserve sa qualité optique, (c'était le but de la présente invention), mais en outre, grâce notamment à la présence des couches-barrière en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ne modifie pas significativement ses propriétés optiques/thermiques (la diminution de  $T_L$  du feuilleté par rapport au monolithique provenant bien sûr de l'adjonction de la feuille de PVB et du deuxième verre).

Un exemple 4 a également été réalisé, avec certaines modifications par rapport aux exemples précédents, modifications consistant essentiellement à utiliser des couches (4) et (7) à base de titane, à ajouter une couche de ZnO, appelée ci-après couche (5a bis) entre la couche (4) sacrificielle et la couche (5a) à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et enfin à utiliser en couche (8a) une couche « stabilisante » en ZnO pas (ou peu) poreuse.

Le tableau 3 ci-dessous récapitule la succession des couches, avec leurs épaisseurs en nm (entre parenthèses figure en plus la gaminie d'épaisseurs la plus avantageuse pour chacune des couches) :

**TABLEAU 3**

		<b>EXEMPLE 4</b>
Verre	(1)	-
SnO <sub>2</sub>	(2a)	17 - (5-20)
ZnO	(2b)	17 - (5-20)
Ag	(3)	9 - (8-12)
Ti	(4)	1 - (0,5-1,5)
ZnO	(5a bis)	11
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	(5a)	55
ZnO	(5b)	20
Ag	(6)	9 - (8-12)
Ti	(7)	1 - (0,5-1,5)
ZnO	(8a)	10
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	(8b)	25

De préférence, la somme des épaisseurs géométriques des couches (5a bis + 5a + 5b) est comprise entre 70 et 90 nm, et la somme des épaisseurs géométriques des couches 8a et 8b est comprise entre 30 et 50 nm.

Dans cet empilement, on retrouve la couche-barrière (8b) en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et une couche « stabilisante » en ZnO (8a) non (ou peu) poreuse. L'autre couche en ZnO non ou peu poreuse (5a bis) peut contribuer à l'effet de stabilisation obtenu par la couche en ZnO (8a).

Le tableau 4 ci-dessous indique les valeurs photométriques (déjà explicitées pour le tableau 2) de substrat ainsi revêtu puis feuilleté dans les mêmes conditions que précédemment, avec en plus la valeur de réflexion énergétique R<sub>E</sub> en pourcentages :

**TABLEAU 4**

	<b>EX.4 (feuilleté)</b>
T <sub>L</sub>	80,5 %
T <sub>E</sub>	47 %
a*(T)	-2,6
b*(T)	2,6
R <sub>L</sub>	9,5%
a*(R)	-2,0
b*(R)	-7,8
R <sub>E</sub>	34,5 -

Un autre exemple 4bis a été réalisé, consistant à reprendre l'empilement de l'exemple 4 en modifiant légèrement la nature chimique de la dernière couche (8a) en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : conformément à l'enseignement de la demande de brevet FR97/09223 du 21 juillet 1997, cette dernière couche a été « dopée » en ce sens qu'elle contient une faible teneur en un métal, ici de l'aluminium, dans une proportion d'environ 10% atomique ; ce « dopage » permet de renforcer la résistance de la couche en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  face à des espèces corrosives susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère où s'effectue le traitement thermique ultérieur du substrat, espèces notamment du type  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Enfin, un exemple 5 a été réalisé, proche de l'exemple 4, mais utilisant sous la première couche d'argent (3) non pas une séquence  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  mais une séquence  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ . En outre, il a été choisi d'adjoindre à chacune des couches d'argent (3) et (6) non seulement des couches sacrificielles (4) et (7) en Ti au-dessus d'elles, mais aussi des couches appelées ci-après (2c) et (2c') fines également en Ti juste en-dessous d'elles. A noter cependant que l'on a aussi réalisé des empilements avantageux sans ces couches sacrificielles de Ti (4), (7) et/ou sans ces sous-couches (2c) en Ti : elles sont donc optionnelles.

Le tableau 5 récapitule la succession de couches :

TABLEAU 5

		EXEMPLE 5
Verre	(1)	-
$\text{SnO}_2$	(2a)	9
ZnO	(2b)	21
Ti	(2c)	1
Ag	(3)	9
Ti	(4)	1
ZnO	(5a bis)	16
$\text{Si}_3\text{N}_4$	(5a)	57
ZnO	(5b)	16
Ti	(2c')	1
Ag	(6)	10
Ti	(7)	1
ZnO	(8a)	20
$\text{Si}_3\text{N}_4$	(8b)	18

Dans ce cas de figure, on retrouve la couche-barrière (8b) en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et comme dans l'exemple 4 une couche « stabilisante » (8a) en ZnO non ou peu poreuse, dont l'effet peut être amélioré par la présence de la couche (5b) sous-jacente en ZnO peu ou pas poreuse également.

L'exemple 5bis a consisté à réaliser un exemple identique à l'exemple 5, mais en « dopant » comme à l'exemple 4 la dernière couche 8a en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec de l'aluminium.

L'invention permet donc de cumuler deux avantages très notables quand ces empilements sont destinés à subir des traitements thermiques, par une combinaison avantageuse de deux types de couches destinées à « contenir » les couches d'argent et à préserver l'intégrité de leur matériau constitutif.

## Revendications

1. Vitrage comprenant au moins un substrat transparent (1) muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles » (3, 6) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment métallique, et de « (n + 1) » revêtements, avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements étant composés d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique (2a, 2b 5a, 5b 8a, 8b), de manière à ce que chaque couche fonctionnelle (3, 6) soit disposée entre deux revêtements (2a, 2b ; 4, 5a, 5b ; 7, 8a, 8b), **caractérisé en ce qu'en** vue de préserver la qualité optique de l'empilement au cas où le substrat (1) muni dudit empilement est soumis à un traitement thermique du type trempe, bombage, recuit :
  - ☐ d'une part, le revêtement disposé au-dessus d'au moins une des couches fonctionnelles (3, 6), notamment la <sup>nième</sup>, comporte au moins une couche « barrière » en un matériau faisant « barrière » au moins à l'oxygène, et à l'eau,
  - ☐ d'autre part, au moins une couche « absorbante » en un matériau apte à « absorber » le matériau constitutif de ladite couche fonctionnelle ou une couche « stabilisante » vis-à-vis dudit matériau constitutif fait partie :
    - ⇒ soit du revêtement disposé au-dessus de ladite couche fonctionnelle (3, 6) et sous la couche « barrière »,
    - ⇒ soit du revêtement disposé en-dessous de ladite couche fonctionnelle (3, 6).
2. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle disposée entre deux revêtements.
3. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte deux couches fonctionnelles (3, 6) alternées avec trois revêtements (2a, 2b, 4, 5a, 5b ; 7, 8a, 8b).
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle ou au moins une des couches fonctionnelles (3, 6) est en argent, ou en alliage métallique comportant de l'argent.
5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche « barrière » est choisie à base de composés de silicium  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , de nitrures  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$ , ou d'un mélange d'au moins deux de ces composés.
6. Vitrage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la couche « barrière » est d'une épaisseur géométrique supérieure ou égale à 10 nm, notamment comprise entre 15 et 60 nm.
7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » est en un matériau poreux, notamment d'une porosité supérieure ou égale à 2%, de préférence d'une porosité comprise entre 5 et 25%.
8. Vitrage selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » poreuse est d'une épaisseur géométrique d'au moins 2 nm, notamment comprise entre 2 et 30 nm.
9. Vitrage selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » poreuse est essentiellement métallique, notamment en un matériau choisi parmi l'un au moins des métaux suivants Ni, Cr, Nb, Sn, Ti, ou d'un alliage type NiCr ou acier, notamment d'une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm.
10. Vitrage selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » poreuse est en matériau diélectrique, notamment en un matériau choisi parmi l'un au moins des oxydes suivants :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
11. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » est en un matériau apte à insérer réversiblement ou irréversiblement les cations du métal de la (des) couche(s) fonctionnelle(s), notamment les cations  $\text{Ag}^+$ .
12. Vitrage selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » d'insertion est à base d'au moins un des matériaux appartenant au groupe des oxydes  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{NbO}_x$ ,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ , ces oxydes pouvant être sous-stoéchiométriques en oxygène et/ou hydratés.

13. Vitrage selon l'une des revendications 11 ou 12, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche « absorbante » d'insertion est supérieure ou égale à 1 nm, de préférence comprise entre 1 et 50 nm, notamment entre 2 et 30 nm.
- 5 14. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » est essentiellement constituée d'un métal ou d'un alliage métallique apte à former une solution solide définie ou non avec le métal de la couche fonctionnelle, notamment choisi parmi l'un au moins des métaux ou métalloïdes suivants : Cu, Pd, Zn, Au, Cd, Al, Au, Si.
- 10 15. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches fonctionnelles est surmontée d'une fine couche métallique « sacrificielle » au moins partiellement oxydée, notamment d'une épaisseur de 0,5 à 4 nm.
- 15 16. Vitrage selon les revendications 9 et 15 ou 14 et 15, **caractérisé en ce que** la couche « absorbante » métallique fait partie du revêtement disposé au-dessus de la couche fonctionnelle et directement au contact de celle-ci, en jouant également le rôle de couche « sacrificielle ».
- 20 17. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la couche « stabilisante » est à base d'oxyde de zinc, de préférence selon une épaisseur géométrique d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 5 et 25 nm.
- 25 18. Substrat selon l'une des revendications 1 à 5 ou 17, **caractérisé en ce que** la couche « stabilisante » fait partie du revêtement disposé au-dessus de la couche fonctionnelle, directement à son contact ou par l'intermédiaire d'une fine couche sacrificielle.
- 30 19. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend deux couches fonctionnelles (3, 6), à chacune desquelles sont associées une couche « barrière » et une couche « absorbante ».
- 35 20. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche « barrière » ou au moins une des couches « barrières » est en-dessous dans le revêtement d'au moins une autre couche, notamment en oxyde(s) métallique(s) choisi dans le groupe comprenant ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ou tout mélange d'au moins deux de ces oxydes, ou en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- 40 21. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle ou au moins l'une des couches fonctionnelles est disposée sur un revêtement dont la dernière couche facilite le mouillage de la couche fonctionnelle, dernière couche choisie parmi l'un des oxydes suivants : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO.
- 45 22. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches fonctionnelles est surmontée d'un revêtement comprenant la séquence SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou WO<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- 50 23. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches fonctionnelles (3, 6) est disposée au-dessus d'une couche de WO<sub>3</sub> ou de SnO<sub>2</sub> ou de ZnO et au-dessous d'une couche en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou AlN, ou mélange de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'AlN.
- 55 24. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches fonctionnelles, notamment la dernière, est au-dessus d'un revêtement comprenant la séquence ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO.
25. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches fonctionnelles, notamment la première est au-dessus d'un revêtement comprenant la séquence SnO<sub>2</sub>/ZnO ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO.
26. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins un des substrats transparents constitutifs est en verre clair ou teinté dans la masse.
27. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est feuilleté, associant notamment au moins deux substrats rigides du type verre par au moins une feuille de polymère thermoplastique, avec une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère/verre.
28. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 26, **caractérisé en ce qu'il** est feuilleté du type vitrage feuilleté « asymétrique » associant à un substrat rigide de type verre au moins une feuille de polymère à propriétés d'absorbeur d'énergie à base de polyuréthane, avec une structure du type verre/empilement de couches minces/feuille

(s) de polymère.

29. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est bombé.

5 30. Vitrage selon l'une des revendications précédentes monté en monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage, **caractérisé en ce qu'au** moins le substrat porteur de l'empilement est en verre trempé.

10 31. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une valeur de  $T_L$  de 50 à 85%, une valeur de  $R_L$  inférieure à 20%, et de préférence, des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  négatives en réflexion extérieure.

15 32. Procédé de fabrication du vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** dépose l'empilement de couches minces sur son substrat en verre par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, puis **en ce qu'on** effectue un traitement thermique sur ledit substrat du type bombage, trempe, recuit, sans dégradation de sa qualité optique.

20

25

30

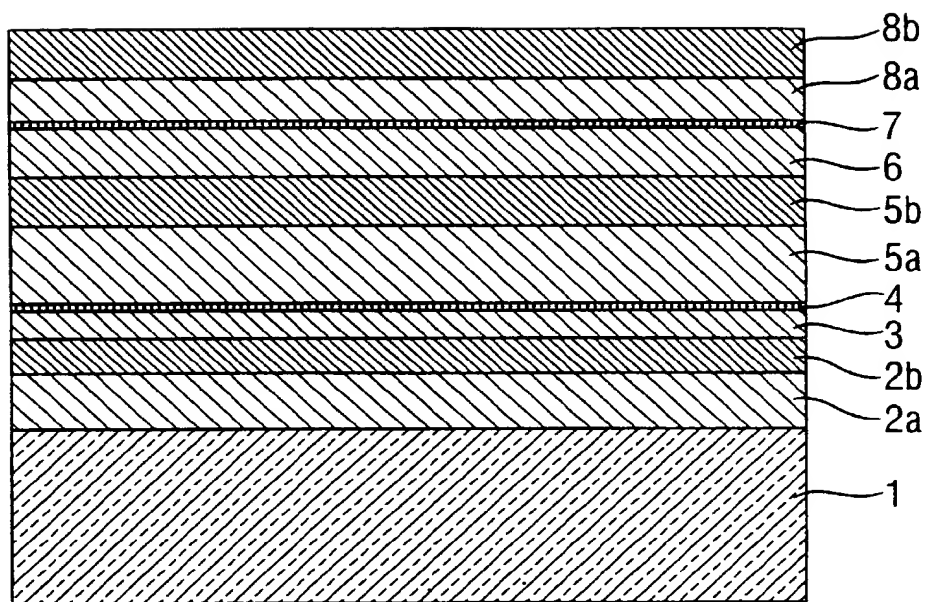
35

40

45

50

55



***Fig. 1***





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 40 3006

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 4 715 879 A (SCHMITTE FRANZ-JOSEF ET AL) 29 décembre 1987 * exemple 4 *	1,2,4, 11,12	C03C17/36
D,Y	EP 0 638 528 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 15 février 1995 * le document en entier *	1,3,4, 11,12,14	
Y	US 4 010 304 A (COHEN SABATINO) 1 mars 1977 * revendication 1 *	1,3,4, 11,12	
Y	US 4 985 312 A (FURUYA KOICHI ET AL) 15 janvier 1991 * colonne 2, ligne 27 - ligne 34 *	1,3,4,14	
Y	US 4 565 719 A (PHILLIPS ROGER W ET AL) 21 janvier 1986 * colonne 18, ligne 4 - ligne 12; figure 2 *	1,3,4,14	
A	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 juin 1996 * page 1, ligne 1 - ligne 41 *	32	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 mars 1998	Examineur Shade, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03/82 (1/94C02)